

UNIVERSITÉ DE NANCY

Année 1923-1924

FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 83

NOUVELLES MÉTHODES DE DOSAGE DU POTASSIUM ET DE L'ACIDE TARTRIQUE

basées sur la précipitation de ces corps
A L'ÉTAT DE BITARTRATE

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy

(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 30 Juillet 1924

PAR

Mathilde-Léonie CHORZELSKA

MAGISTRE EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE VILNA (POLOGNE)

Née à Czenstochova (Pologne)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. FAVREL, *Président.*

GRELOT

GIRARDET

Juges.

NANCY

IMPRIMERIE CAMILLE ANDRÉ

1, Boulevard d'Alsace-Lorraine

1924

NOUVELLES MÉTHODES DE DOSAGE DU POTASSIUM ET DE L'ACIDE TARTRIQUE

basées sur la précipitation de ces corps
A L'ÉTAT DE BITARTRATE

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy

(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 30 Juillet 1924

PAR

Mathilde-Léonie CHORZELSKA

MAGISTRE EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE VILNA (POLOGNE)

Née à Czenstochova (Pologne)



EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. FAVREL, *Président.*

GRELOT

GIRARDET

Juges.

NANCY
IMPRIMERIE CAMILLE ANDRÉ
1, Boulevard d'Alsace-Lorraine

1924

Doyen : M. BRUNTZ, *, **, I Q, **.

Assesseur : M. PASTUREAU, *, Q.

PROFESSEURS :

MM. FAVREL, *, I Q		Chimie organique.
DOURIS, Q, **, *		Toxicologie et Analyse chimique.
SEYOT, *, **, Q		Histoire naturelle.
PASTUREAU, *, Q		Pharmacie chimique.
GRÉLOT, *, I Q, **	...	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, *, **, I Q, **, *	...	Matière médicale.
LASSEUR, Q, **		Microbiologie.

AGRÉGÉ LIBRE :

M. GIRARDET, I Q		Chimie et Toxicologie.
------------------	-------	------------------------

CHARGÉS DE COURS :

MM. FAVREL, *, I Q		Chimie minérale et Minéralogie.
PILLOT, I Q		Physique.
BRUNTZ, *, **, I Q, **, *	...	Zoologie.
BUSQUET, I Q		Pharmacodynamie.
DOURIS, *, **, *		Chimie biologique.
GRÉLOT, *, I Q, **	...	Hydrologie.
VERNIER, I Q		Hygiène.
RENARD, I Q		Législation et Déontologie.

CONSERVATEUR DES COLLECTIONS :

M. N...

CHEFS DE TRAVAUX :

MM. CORDEBARD, Q, **		Toxicologie, Chimie, Analyse chimique.
PILLOT, I Q, chargé d. trav.		Physique.
GILLOT, *, **		Pharmacie.
N		Micrographie.
VERNIER, I Q		Microbiologie et Parasitologie.

SECRÉTARIAT :

MM. BERTRAND, I Q		Secrétaire.
F. LAMBERT DES CILLEULS, *, **, I Q		Secrétaire honoraire.
ROVEL, I Q		Secrétaire en disponibilité.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

NOUVELLES MÉTHODES DE DOSAGE
DU POTASSIUM ET DE L'ACIDE TARTRIQUE

basées sur la précipitation de ces corps

A L'ÉTAT DE BITARTRATE

A MES ÉMINENTS PROFESSEURS :

M. FAVREL

M. MUSZYNSKI

M. NOWAK.

AVANT-PROPOS

Il ne m'appartient pas de juger la valeur de ce travail, s'il en a une, aussi minime soit-elle, le mérite ne m'en revient pas. Il doit être attribué à tous ceux qui m'ont appris à aimer le labeur scientifique, parmi lesquels je dois citer M. le Professeur FAVREL, qui a bien voulu diriger ces recherches et me guider dans ce travail avec une patience inlassable.

Aussi c'est à eux que je dédie cette thèse. Je le répète, je ne sais pas si ces recherches apporteront une contribution de quelque valeur à la science, mais je suis certain dans tous les cas qu'elles m'ont procuré un bénéfice moral considérable, que j'ai compris et appris ce qu'est un travail scientifique, comment il faut le commencer et ensuite le poursuivre pour pouvoir aboutir à un résultat. L'exemple de mon professeur fut pour moi le meilleur des guides.

J'appartiens à cette catégorie des naufragés de la guerre, qui balottés de ville en ville et d'une Faculté à l'autre ont dû recommencer plusieurs fois leurs études. Il en résulte que l'ensemble de notre instruction professionnelle présente beaucoup de lacunes, et que nous en avons souffert énormément. Mais la Faculté de Nancy, comme si elle le pressentait, nous ouvrit ses portes hospitalières. Est-ce seulement ses portes ? Non, nous y avons trouvé quelque chose plus appréciable qu'un simple atelier

de travail et des indications scientifiques : nous y avons rencontré une très grande cordialité, qui se manifeste à chaque pas, au nom de cette amitié séculaire, qu'unit les deux nations — la France et la Pologne.

L'épée et l'esprit chevaleresque liaient d'un nœud d'amitié impérissable nos ancêtres. mais aujourd'hui la science resserre encore ces liens entre la jeunesse française et polonaise. Si ethnographiquement mon pays est situé plus près de l'Orient, malgré cela il a toujours cherché la culture occidentale, surtout celle venant de France. Aujourd'hui encore plus qu'hier, nous suivons avec une attention passionnée le progrès de la civilisation, et c'est avec un empressement redoublé que nous profitons de cette oasis de la science que personnifie à nos yeux la France.

Un représentant de la jeunesse française, en quittant la Pologne, s'est écrié : « Actuellement, j'ai deux patries », je dirai : « J'aime la Pologne et j'admire et adore la France ! »

Les mots me manquent pour exprimer comme je l'aurais voulu ma gratitude à mon éminent Professeur, M. FAVRET, et à M. le Doyen BRUNTZ, dont l'activité inlassable m'a permis de venir à Nancy. Les sentiments affluent plus vite vers mon cœur que les mots sous ma plume. Ces quelques mois de séjour parmi mes admirables camarades françaises seront pour moi mes plus chers souvenirs.

PLAN ADOPTÉ

INTRODUCTION

PREMIÈRE PARTIE

- I. — Historique de la méthode de BERTHELOT et FLEURIEU
- II. — — — — — de MOHR
- III. — — — — — de FLEISCHER
- IV. — — — — — de PRZIBYLLO

DEUXIÈME PARTIE

- V. — Nouveau procédé de dosage du potassium.
 - VI. — Applications.
 - VII. — Nouveau procédé de dosage de l'acide tartrique.
 - VIII. — Applications.
 - IX. — Conclusions.
-

INTRODUCTION

Dans la première partie que j'ai l'honneur de présenter ci-après, j'étudie les quatre méthodes de dosage du potassium et de l'acide tartrique, basées sur la précipitation de ces corps à l'état de bitartrate de potasse, savoir : celle de BERTHELOT et de FLEURIU, celle de MOHR, celle de FLEISCHER et enfin celle de PRZIBYLLO.

Comme toutes ces méthodes ne m'ont pas donné des résultats satisfaisants (surtout les trois premières), et comme celle de PRZIBYLLO m'a paru inapplicable en raison des tableaux et des courbes, indispensables à l'exécution de l'analyse, je présente dans la deuxième partie des nouvelles méthodes de dosage du potassium et de l'acide tartrique; la première de celles-ci est simplement une modification du procédé de PRZIBYLLO.

Il faut admettre ici que la question n'est pas totalement épuisée, il y a encore des choses très intéressantes, peut-être très importantes, à traiter, mais qui dépassent la limite de cette thèse.

PREMIÈRE PARTIE

En France, pays de vigne, où la production et la consommation du vin sont si considérables, la qualité de cette boisson n'est pas chose indifférente. Cette question de première importance a donné naissance aux diverses méthodes qui permettent d'examiner les vins et leurs composants essentiels : l'acide tartrique et la potasse.

Parmi les nombreux auteurs qui ont fait des recherches sur ce sujet, dans la deuxième moitié du siècle dernier surtout, nous lisons les noms des plus célèbres chimistes français : BUSSY et BUIGNET (1), BERTHELOT (2), MOHR (3), PASTEUR (4) et d'autres.

Toutes ces méthodes sont basées sur le même principe : précipiter l'acide tartrique et la potasse sous la forme de bitartrate de potasse pour obtenir la précipitation complète de crème de tartre, les auteurs proposent soit l'alcool (BUSSY et BUIGNET [1], FLEISCHER [5]), soit une solution de bitartrate de potasse, saturée à froid (MOHR [3], PASTEUR [4]), soit enfin un mélange d'alcool et d'éther (BERTHELOT et FLEURIEU).

(1) BUSSY et BUIGNET. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*. 1865. 4 série, t. I, page 161.

(2) BERTHELOT et FLEURIEU. — *Annales de Chimie et de Physique*. 1865. 4 série, t. V, page 177.

BERTHELOT et FLEURIEU. — *Chimie végétale et agricole*. 1899. page 423.

(3) MOHR. — *Traité d'analyse chimique*. 1875, page 155.

(4) PASTEUR. — *Etude sur le vin*. 1866, page 186.

(5) FLEISCHER. — *Traité d'analyse chimique*. 1880, page 65.

Parmi ces méthodes celle de BERTHELOT et FLEURIEU est employée le plus souvent dans les laboratoires chimiques. Elle fut publiée en 1865 dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1) et jusqu'ici c'est la méthode officiellement employée dans les analyses du vin.

Je l'ai vérifiée très exactement et je peux formuler aujourd'hui quelques remarques sur cette méthode. Mais je vais d'abord la rappeler dans ces grandes lignes telle qu'elle était présentée par ses auteurs.

(1) BERTHELOT et FLEURIEU. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. V, page 178.

BERTHELOT. — *Chimie végétale et agricole*. 1899, page 423.

CHAPITRE I

Description de la méthode de BERTHELOT et FLEURIEU et étude expérimentale de celle-ci

“ Notre procédé est fondé sur l'insolubilité presque absolue du bitartrate de potasse dans un mélange éthéro-alcoolique, et sur la propriété que possède ce mélange de dissoudre toutes les autres substances douées d'une réaction acide, que le vin peut renfermer.

“ On précipite donc le bitartrate par une addition convenable d'un mélange d'éther et d'alcool, puis on détermine le poids de ce bitartrate par un essai acidimétrique. D'après ces principes, il semblerait que le dosage de l'acide tartrique n'exige qu'un seul essai, fondé sur l'addition pure et simple au vin d'un certain volume d'un mélange éthéro-alcoolique. Il en serait ainsi en effet, si le vin était une simple dissolution de bitartrate de potasse dans de l'eau alcoolisée. Mais en réalité le vin présente une composition beaucoup plus compliquée, et l'essai précédent représente seulement un essai préliminaire.

“ En s'y bornant, les résultats pourraient être tantôt exacts, tantôt inexacts, suivant certaines conditions qui vont être signalées. En fait, le vin renferme presque toujours soit un excès d'acide tartrique, soit un excès de potasse, sur les proportions équivalentes qui

répondent au bitartrate. Ce n'est pas tout : le vin contient divers acides, capables de partager la potasse avec l'acide tartrique, et diverses bases, capables de partager l'acide tartrique avec la potasse. En raison de ces circonstances, la crème de tartre précipitée dans le vin par une simple addition d'un mélange éthéro-alcoolique peut, suivant la composition du liquide : tantôt contenir la totalité de la potasse et une partie seulement de l'acide tartrique, tantôt renfermer la totalité de l'acide tartrique et une partie de la potasse, tantôt même la crème de tartre précipitée peut être formée seulement par une partie de l'acide tartrique et une partie de la potasse existant réellement dans vin : ce qui arrive précisément dans le cas où l'acide et la base sont en proportion équivalente. Jamais dans les vins que nous avons examinés, le précipité ne renfermait à la fois la totalité de l'acide tartrique et celle de la potasse. De là la nécessité, pour doser l'acide tartrique, d'un second essai que nous appelons *essai principal* et dans lequel on ajoute au vin une certaine quantité de potasse. Entrons maintenant dans quelques détails sur l'exécution des divers essais que nous venons de signaler.

PREMIER ESSAI (PRÉLIMINAIRE)

Dosage de l'acide tartrique

On prend 10 cm³ de vin, on les introduit dans un petit matras, on y ajoute 20 cm³ d'un mélange d'alcool ordinaire et d'éther à volumes égaux, après avoir vérifié la neutralité absolue de l'alcool et de l'éther ainsi

mélangés. On agite le tout, on bouche le matras et l'on abandonne la masse liquide à elle-même pendant quarante-huit heures à la température ordinaire. Dans les premiers moments du mélange, la liqueur demeure transparente; mais bientôt elle se trouble et la crème de tartre commence à se précipiter. Elle affecte la forme d'un dépôt blanc et cristallin, tantôt grenu, tantôt aciculaire, selon que sa séparation a été plus ou moins rapide. La crème de tartre précipitée demeure le plus souvent adhérente aux parois du vase, par suite de la présence d'un peu de matière gommeuse dans le vin. Cette crème de tartre n'est pas formée exclusivement par du bitartrate de potasse; elle renferme en outre diverses matières étrangères, d'ailleurs peu abondantes. Quant au liquide éthero-alcoolique, il retient en dissolution les acides, l'eau et la plupart des substances contenues dans le vin.

“ Pour terminer le dosage, on décante la liqueur et on la jette sur un petit filtre sans plis. On lave le précipité par décantation, dans le matras même avec une petite quantité du mélange éthero-alcoolique, que l'on jette sur le même filtre, dès que celui-ci est égoutté; on réitère ce lavage rapide à deux ou trois reprises. Ces lavages sont l'un des points les plus délicats, parce qu'il faut débarrasser complètement le filtre de la liqueur vineuse nécessairement acide, qui l'imprègne d'abord, sans cependant employer un volume de mélange éthero-alcoolique trop considérable et capable de dissoudre une partie du bitartrate. On évite ces écueils avec un peu de pratique.

“ Quand le lavage est terminé, on égoutte la pierre, on

la place sur le matras, on le perce. on le lave avec de l'eau tiède ; enfin on introduit le filtre même dans le matras et on chauffe le tout, pour achever la dissolution du bitartrate de potasse. Cela fait, il ne reste plus qu'à déterminer dans le matras même le titre acide, ce qui se fait au moyen d'une liqueur normale de baryte. En suivant la marche qui vient d'être exposée et en dosant par un essai acidimétrique, on n'a pas à se préoccuper des matières étrangères, que la crème de tartre peut avoir entraînées lors de sa précipitation ; pourvu qu'aucune de ces matières ne possède la réaction acide, c'est-à-dire la réaction qui caractérise ce dosage.

“ Deux causes d'erreur sont à redouter dans le procédé d'analyse précédent, savoir :

“ 1) La précipitation incomplète de la crème de tartre, faute d'un repos suffisamment prolongé : mais l'expérience prouve que cette précipitation atteint la limite au bout de 48 heures.

“ 2) La solubilité de la crème de tartre dans le mélange éthero-alcoolique. De là une correction : cette solubilité peut-être évaluée à 1 milligramme environ dans les conditions décrites ci-dessus.

“ J'ai obtenu la solubilité : 2 milligrammes pour 100 centimètres cubes du mélange d'alcool et d'éther. Le premier essai que nous venons de décrire sera exécuté simultanément sur deux échantillons du même vin.

DEUXIÈME ESSAI PRINCIPAL

“ On l'exécute exactement de même que le précédent, avec cette seule différence que l'on ajoute au vin une petite quantité de potasse, de façon à établir une juste proportion entre la potasse et l'acide tartrique, c'est-à-dire de façon à précipiter complètement celui-ci sous forme de bitartrate de potasse. Voici la règle que nous suivons :

“ On prend 5 centimètres cubes du vin essayé et on les sature par la potasse employée en léger excès ; on mêle cette liqueur neutralisée avec 20 centimètres cubes du même vin, et on partage le tout en deux parties égales, destinées à deux essais simultanés. On ajoute à chaque moitié 25 centimètres cubes du mélange éthero-alcoolique ; puis on continue et on termine les opérations d'analyses comme précédemment.

“ Il est bien entendu que l'on rapportera plus tard les résultats calculés à 12 cm^3 5 de vin, et non à 10.

“ Nous avons également obtenu de bons résultats en ajoutant la potasse sous forme d'acétate, au lieu d'alcali libre, ce qui exige moins de précautions. Toutes les fois que la potasse se trouve déjà dans le vin en excès suffisant relativement à l'acide tartrique, l'essai préliminaire concorde sensiblement avec l'essai principal. Ces deux essais doivent être faits en même temps, et chacun exécuté par deux échantillons à la fois. En cas de divergence, l'essai principal est le seul qui fournisse exactement le poids de l'acide tartrique.

Le poids de l'acide tartrique se calcule aisément d'après celui du bitartrate trouvé, conformément à la proportion :

$$\text{C}^8 \text{H}^5 \text{KO}^{12} = 188 : \text{C}^8 \text{H}^6 \text{O}^{12} = 150$$

“ Expliquons maintenant les faits et les principes qui nous ont guidés dans la détermination de la proportion de potasse qu'il convient d'ajouter au vin pour doser exactement l'acide tartrique. Trois cas peuvent se présenter :

“ 1) L'acide tartrique et la potasse sont contenus dans le vin suivant les mêmes proportions équivalentes que dans le bitartrate de potasse.

“ Dans ce cas, l'essai préliminaire conduit à des résultats peu exacts.

“ Pour expliquer cette inexactitude, il suffit de se rappeler que le vin renferme d'autres acides que l'acide tartrique, et que le poids total de ces acides est souvent triple ou quadruple de celui de l'acide tartrique. En raison de cette circonstance, il s'établit un partage de la potasse entre l'acide tartrique et les autres acides. Aussi, malgré l'insolubilité du bitartrate dans un mélange éthero-alcoolique, ce sel ne se forme pas, du moins en totalité, conformément aux prévisions qui seraient fondées uniquement sur les rapports équivalents de l'acide tartrique et de la potasse.

“ Pour établir ce fait par l'expérience, il suffit d'ajouter 1 centimètre cube d'une solution de crème de tartre alcoolisée (3 grammes par litre) avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide malique, dont le titre acide soit décuple de celui de la crème de tartre :

le titre acide du bitartrate précipitable par le mélange éthero alcoolique tombe aussitôt de 25 à 11. Avec une solution citrique, dont le titre acide est six fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre du précipité tombe de 25 à 17. Avec une solution d'acide acétique dont le titre acide est sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité tombe de 25 à 17. La différence a été plus considérable encore avec une solution d'acide succinique dont le titre acide est sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité tombe de 25 à 2. Ce sont là de nouveaux faits qu'il convient d'ajouter aux circonstances connues dans lesquelles les lois de BERTHOLLET, relatives à la formation du composé le plus insoluble dans les conditions de l'expérience, car ces lois sont mises en défaut, par suite du partage des bases entre les acides et de la formation partielle de composés plus solubles.

“ Il résulte de ces faits que, dans le cas où le rapport entre la potasse et l'acide tartrique contenus dans un vin est le même que dans le bitartrate.



“ C'est-à-dire quand le poids de la potasse est environ le tiers de celui de l'acide tartrique, le mélange alcool-étherique ne précipite qu'une partie de l'acide tartrique. Au contraire, l'essai principal fournit des résultats exacts dans cette circonstance.

“ En effet, les circonstances synthétiques que nous exposerons plus loin prouvent que, dans des mélanges artificiels formés par les mêmes acides que le vin, on

peut rétablir l'équilibre et déterminer la précipitation totale de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, en ajoutant au mélange une certaine quantité de potasse. En général, dans un liquide où le poids de l'acide tartrique n'atteint pas la moitié du poids total des acides réunis que ce liquide renferme, il suffit que la quantité totale de potasse soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis. On réussit même avec des proportions de potasse inférieures à cette quantité. Il faudra donc, pour opérer les dosages, ajouter au vin une quantité de potasse qui réunie à la potasse contenue naturellement dans le vin, atteigne la proportion précédente.

* 2) L'acide tartrique est un excès sur les proportions du bitartrate de potasse (c'est-à-dire le poids de la potasse est inférieur au tiers du poids de l'acide tartrique). Dans cette circonstance il est évident que la précipitation totale de cet acide sera impossible sans addition de potasse. Mais elle devient possible, dans des liqueurs comparables au vin, en ajoutant de la potasse en proportion telle, que la quantité totale de potasse contenue dans la liqueur, après l'addition, soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tout les acides réunis. Cette proportion suffit toujours pour le vin; car dans les cas extrêmes que nous avons observés l'acide tartrique n'a jamais excédé le tiers des acides réunis; en général il demeure notablement au-dessous de cette quantité.

“ 3) La potasse est en excès par rapport à la proportion convenable pour former du bitartrate (c'est-à-dire

le poids de la potasse excède le tiers du poids de l'acide tartrique).

“ Si l'excès est faible on retombe dans le premier cas ; s'il est notable, la précipitation totale est toujours possible, même avant que l'on soit arrivé à la proportion qui saturerait la moitié de tous les acides réunis. Cependant si la teneur en potasse dépassait la proportion nécessaire à la saturation de la moitié de tous les acides réunis, il pourrait arriver de nouveau que la précipitation cessât d'être totale, une portion de l'acide tartrique demeurant à l'état de tartre neutre. Dans ce cas on peut rétablir l'équilibre par une addition convenable d'acide acétique. Mais nous ne pensons pas que ce fait se soit jamais présenté dans l'étude du vin, et nous ne nous en occuperons pas davantage.

“ Il résulte de cette discussion que, dans le vin, pour rendre certaine et complète la précipitation de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, il faut que la potasse excède notablement la proportion nécessaire à la formation, qui formerait du bitartrate avec la totalité de l'acide tartrique, et qu'elle soit voisine de la proportion qui saturerait la moitié des acides réunis. D'ailleurs cette proportion n'est pas déterminée d'une manière absolue et elle peut varier dans des limites notables sans inconvénient. C'est pourquoi, en tenant compte de la quantité de potasse que les vins renferment naturellement, laquelle est généralement capable de saturer un quart ou un sixième des acides réunis, il suffira d'ajouter aux vins une nouvelle quantité de potasse pouvant saturer un cinquième environ des acides libres, pour être assuré de précipiter la totalité

de l'acide tartrique sous forme de bitartrate. Cette potasse peut être ajoutée soit sous forme de potasse libre, comme il vient d'être dit, soit sous forme d'acétate de potasse, ce qui permet également des dosages exacts.

“ Le procédé que l'on vient de décrire s'applique essentiellement à des liqueurs étendues et comparables au vin. Terminons en indiquant le degré de précision que nous attribuons à notre procédé. Les erreurs nous paraissent ne pas dépasser 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de bitartrate de potasse par litre de vin : ces chiffres reposent à la fois sur la concordance des expériences exécutées sur une même liqueur vineuse et sur les essais synthétiques que nous exposerons plus loin.

Vérification du procédé

MÉLANGES ARTIFICIELS

FORMÉS AVEC LE BITARTRATE DE POTASSE,
L'ACIDE TARTRIQUE, ETC.

“ 1^o *Solution de crème de tartre alcoolisée, 1 litre = 2 gr. 80.* — 10 cm³ titrent 52 divisions de notre eau de baryte. A 10 cm³ de la solution précédente on ajoute 10 cm³ d'un mélange d'éther et d'alcool à volumes égaux. Le précipité recueilli au bout de 2 jours titre 52.

“ Même solution. On ajoute 20 cm³ du mélange d'alcool et d'éther. Titre 51.

“ Même solution. On ajoute 50 cm³ du mélange d'alcool et d'éther. Le précipité titre 50.

“ Ces chiffres fixent la solubilité du bitartrate dans le mélange éthéro-alcoolique à 1 milligramme par 20 cm³.

Ce nombre se rapporte à une température comprise entre 10 et 15 degrés.

“ 2^o *Solution d'acide tartrique.* 1 litre = 4 gr. 5. — 10 cm³ titrent 210 divisions d'eau de baryte. — On mêle 10 cm³ de la solution tartrique avec 10 cm³ de la même solution, préalablement saturés très exactement par la potasse, et on ajoute aussitôt 100 cm³ du mélange éthéro-alcoolique.

Le précité titre 203

Bitartrate dissous 5

208 au lieu de 210

“ Ce genre de dosage est très délicat, parce qu'il faut mesurer très exactement les deux volumes et saturer avec beaucoup de précision l'un d'eux par la potasse. Nous avons vérifié à plusieurs reprises son exactitude.

“ 3^o *Solution de crème de tartre, avec addition simultanée d'une petite quantité d'acide malique et d'acétate de potasse.* Dosage non altéré.

“ 4^o La même avec addition simultanée d'une petite quantité d'acide acétique et d'acétate de potasse. Dosage non altéré.

“ Cette addition rend plus faciles les dosages de l'acide tartrique, dans les liqueurs acides dont on a saturé la moitié par la potasse.

“ On prend une liqueur renfermant :

Acide tartrique 0.02

Acide malique 0.132

* On titre par le procédé : le bitartrate trouvé équivaut à 0.021 d'acide tartrique.

MÉLANGES ARTIFICIELS
RENFERMANT UN GRAND NOMBRE DE PRINCIPES NATURELS
DU VIN

On a pesé :

Alcool absolu	500 grammes
Acide tartrique	53 —
Tartrate neutre de potasse	10 —
Acide succinique	8 —
Phosphate de soude	10 —
Glycérine	50 —

* Le tout a été dissous dans l'eau, en proportion telle que le volume total de la liqueur était égal à 5 litres 350 à la température de 8 degrés. Bientôt le bitartrate a commencé de se former dans la liqueur; au bout de trois jours il s'était séparé 7 grammes de bitartrate. On a décanté la liqueur claire dans des flacons où elle n'a plus donné qu'un précipité insensible.

* La composition était alors la suivante. — Sur 1 litre :

Acide tartrique libre	9.2
Acide succinique	1.5
Tartrate de potasse neutre	1.1
Phosphate de soude	1.85
Glycérine	9.2
Alcool	111.1

“ Le bitartrate susceptible de se former dans une pareille liqueur, si toute la potasse pouvait être séparée sous cette forme, serait égal à 1 gr. 80.

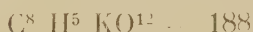
Dosage de la potasse

“ Nous avons fait quelques essais pour instituer un nouveau procédé, plus expéditif: il est fondé sur le même principe que le dosage de l'acide tartrique, c'est-à-dire sur l'insolubilité du bitartrate de potasse dans un mélange d'alcool et d'éther. Il suffit en effet d'ajouter au vin une quantité d'acide tartrique suffisante, pour parvenir à enlever la potasse à tous les autres acides organiques et à la séparer entièrement sous forme de bitartrate. Dans ces conditions notre procédé permet de doser la potasse totale avec une exactitude tolérable. A la vérité la précision est moindre que dans un dosage exécuté par le bichlorure de platine, après incinération. Mais elle est comparable à celle des procédés ordinaires. On opère d'ailleurs rapidement et sur 10 cm³ de vin seulement. Indiquons d'abord la manière d'opérer, puis nous résumerons les vérifications.

Essai de la potasse

“ On prend 10 cm³ de vin que l'on veut essayer, on y ajoute d'abord 5 cm³ d'une solution renfermant 1 centième d'acide tartrique, puis 30 cm³ d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux. Le reste des opérations s'exécute comme auparavant. On termine par un essai alcalimétrique.

“ Le poids de la potasse se calcule alors par une simple proportion : à chaque équivalent d'acide libre trouvé dans le dosage du bitartrate,



correspond un équivalent de potasse,

$$KO = 47$$

contenu dans le vin primitif. On voit que le poids de la potasse est précisément le quart du poids du bitartrate. Il faut ajouter à ce chiffre une correction relative à la solubilité du bitartrate dans le mélange éthéro-alcoolique, c'est-à-dire un demi-milligramme de potasse environ pour 30 à 40 cm³ du mélange éthéro-alcoolique employé.

“ Dans cet essai il est indispensable de ne pas employer une solution tartrique plus concentrée que celle qui vient d'être définie. Si l'on employait une liqueur acide plus concentrée, l'eau mère qui imprègne le bitartrate et le filtre sur lequel on le recueille serait trop acide, et son élimination complète exigerait un lavage lent et prolongé, ce qui exposerait à trouver un titre acide trop fort, correspondant à un excès de potasse. On serait d'ailleurs averti de cette erreur par la divergence des résultats obtenus dans deux essais successifs. Quoi qu'il en soit, c'est une cause d'inexactitude fort grave et contre laquelle on doit se prémunir.

Vérification du procédé

“ Ces vérifications reposent sur les épreuves suivantes :

A. Dosage comparatif de la potasse par incinération ;

B. Détermination de la potasse dans les vins réduits par concentration à un petit volume.

“ C. Etude de l'influence des divers acides organiques sur la précipitation du bitartrate de potasse.

A. — DOSAGE DE LA POTASSE PAR INCINÉRATION.

“ 1^o) Ce dosage a été pratiqué de la manière suivante, et comme suite des opérations décrites d'abord et suivantes.

“ On évapore 1 litre de vin, et on réduit à 50 ou 60 centimètres cubes. D'une part on recueille la crème de tartre qui se sépare, on l'incinère et on y détermine exactement la potasse. D'autre part on évapore à sec l'eau mère, on l'incinère et on détermine la potasse. Les résultats pour la totalité de potasse ont concordé à 0,05 environ par litre.

“ 2^o) On peut encore procéder ainsi : on précipite 20 cm³ de vin par le mélange d'alcool et d'éther, et on étudie d'une part le précipité (a), d'autre part l'eau mère (b), au bout de 48 heures de repos.

“ a) Le précipité n'est pas formé par du bitartrate pur, comme nous l'avons déjà dit à plusieurs reprises ; mais il est facile de reconnaître que son titre acide est équivalent au titre alcalin de la partie soluble de la cendre qu'il fournit. Cette vérification a été exécutée à diverses reprises ; elle réussit dans les limites d'exactitude du procédé.

“ b) L'eau mère alcooléo-éthérique a été évaporée à sec et incinérée. On a dosé la potasse par le bichlorure

de platine. On a ainsi obtenu, en opérant sur une eau mère qui provenait de 20 cm³ de vin, traités préalablement par 10 cm³ d'acide tartrique et 75 cm³ du mélange éthero-alcoolique :

Chloroplatinate : 0.009

c'est-à-dire :

Potasse : 0.0018

“ Ce nombre ne s'écarte guère de celui qui répondrait à la solubilité du bitartrate pur dans le volume du mélange éthero-alcoolique employé : car cette solubilité indique 0,001 potasse.

“ Il résulte de ces vérifications :

“ 1^o) Que la quantité totale de potasse contenue dans un vin s'accorde suffisamment avec celle qui résulte de notre procédé ;

“ 2^o) Qu'en présence d'un excès convenable d'acide tartrique, et dans les conditions définies présentement, la totalité ou la presque totalité de la potasse se trouve précipitée sous la forme de bitartrate.

B. — DÉTERMINATION DE LA POTASSE DANS LES VINS RÉDUITS PAR LA CONCENTRATION D'UN PETIT VOLUME.

“ Cette détermination présente une certaine importance : elle est destinée à prouver que les excès de potasse, relativement aux proportions convenables pour former du bitartrate, sont bien réels. On a vu en effet que notre procédé indique dans un grand nombre de vins un excès de potasse analogue. Or, si cet excès est véritable, il est évident que la potasse

doit s'accumuler dans le produit final de l'évaporation, à la suite de la séparation spontanée du bitartrate : suivent des exemples

C. — INFLUENCE DE DIVERS ACIDES ORGANIQUES.

“ Nous avons examiné l'influence des acides organiques avec un soin tout particulier. En effet le vin ne renferme pas seulement de l'acide tartrique, mais aussi divers autres acides : il s'agit de savoir si la totalité de la potasse pourra être précipitée sous forme de bitartrate, dans les conditions de notre procédé, et en présence de ces acides.

“ Voici les essais que nous avons exécutés pour reconnaître l'influence des acides organiques ; ils prouvent que cette influence est négligeable, si l'on opère en présence d'un excès d'acide tartrique.

“ 1^o) Solution de bitartrate de potasse au centième : 10 cm³ titrent 63 divisions.

“ On ajoute à 10 cm³ de cette liqueur, 10 cm³ d'une solution d'acide tartrique au centième et on dose à la manière ordinaire. On trouve 62 div. 5.

“ D'où il résulte que la présence d'un excès d'acide tartrique ne gêne pas le dosage du bitartrate.

“ 2^o) On prend 10 cm³ d'une solution de tartre neutre de potasse, renfermant 10 gr. au litre, et 10 cm³ d'une solution d'acide tartrique renfermant également 10 gr. au litre. On mélange 10 cm³ de chacune de ces deux liqueurs, lesquelles diffèrent peu des rapports équivalents, et on ajoute 80 cm³ d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux.

“ Au bout de quarante-huit heures le précipité, recueilli avec les précautions ordinaires, titre 273 divisions, ce qui répond sensiblement au poids du bitartrate calculé. Ce chiffre va nous servir pour les expériences consécutives.

“ 3^o *Acide citrique*. — On mélange 10 cm³ de la solution précédente de tartrate neutre de potasse, avec 10 cm³ d'une solution d'acide citrique, renfermant 10 gr. par litre ; on ajoute au tout 80 cm³ du mélange éthéro-alcoolique. Le bitartrate précipité dans ces conditions se trouve fort inférieur au bitartrate calculé, par suite du partage prévu de la potasse entre les deux acides.

“ Mais il est autrement en présence d'un excès d'acide tartrique. Pour s'en assurer on mélange :

10 cm³ tartre de potasse (10 gr. = 1 lit.)

10 cm³ solution citrique (10 gr. = 1 lit.)

10 cm³ solution tartrique (10 gr. = 1 lit.)

On ajoute 100 cm³ du mélange éthéro-alcoolique.

Premier essai. 276

Deuxième essai. 277

“ Ces nombres sont aussi voisins que possible du chiffre 273, obtenu en l'absence de tout acide étranger.

4^o *Acide malique*.

10 cm³ tartrate de potasse (10 gr. au litre)

10 cm³ acide malique (10 gr. au litre).

“ La quantité de bitartrate précipité dans ces conditions est plus faible que la quantité théorique. Mais cette dernière quantité se retrouve, en présence d'un excès d'acide tartrique ; par exemple, en mélangeant :

10 cm³ tartrate de potasse (10 gr. au litre)

10 cm³ acide malique (10 gr. au litre)

10 cm³ acide tartrique (10 gr. au litre).

“ Le bitartrate précipité par un mélange d'alcool et d'éther titre :

Premier essai. . . 272

Deuxième essai. . 276

“ 5° *Acide acétique.*

10 cm³ tartrate de potasse (10 gr. au litre)

10 cm³ acide acétique (10 gr. au litre).

“ Bitartrate un peu inférieur à la quantité théorique.

“ On la retrouve avec le mélange suivant :

10 cm³ tartrate (10 gr. au litre)

10 cm³ acide acétique (10 gr. au litre)

10 cm³ acide tartrique (10 gr. au litre).

“ Le bitartrate précipité titre :

Premier essai. . . 272

Deuxième essai. . 277

“ 6° *Acide oxalique.*

10 cm³ tartrate de potasse (10 gr. au litre)

10 cm³ acide oxalique (10 gr. au litre).

“ Bitartrate diminué. Il se retrouve en mélangeant :

10 cm³ tartrate de potasse (10 gr. au litre)

10 cm³ acide oxalique (10 gr. au litre)

10 cm³ acide tartrique (10 gr. au litre).

“ Le bitartrate précipité titre :

Premier essai. . . . 273

Deuxième essai. . . . 275

“ 7^o *Acide succinique.*

10 cm³ tartrate de potasse (10 gr. au litre)

10 cm³ acide succinique (10 gr. au litre).

“ Bitartrate diminué :

10 cm³ tartrate (10 gr. au litre)

10 cm³ acide succinique (10 gr. au litre)

10 cm³ acide tartrique (10 gr. au litre).

“ Le bitartrate titre 270.

“ Il résulte de ces essais que la totalité ou la presque totalité de la potasse, ou sensiblement, peut être précipitée par notre procédé sous la forme de bitartrate de potasse, même en présence de divers acides organiques, identiques ou comparables à ceux du vin, pourvu que l'on emploie un excès d'acide tartrique : cet excès d'ailleurs n'a pas besoin d'être extrêmement considérable. „

TROISIÈME ESSAI

Dosage du bitartrate de potasse

“ Le dosage du bitartrate de potasse est la conséquence du dosage de l'acide tartrique et de celui de la potasse, contenus dans le vin. En effet, la seule définition absolue que l'on puisse donner de la proportion de ce sel contenue dans le vin est la suivante : Proportion maximum de bitartrate de potasse qui puisse résulter de l'union de la potasse et de l'acide tartrique total, existant actuellement dans le vin.

“ Le poids du bitartrate est proportionnel au poids de celui de ses deux composants qui se trouve en moindre quantité par rapport à l'autre. Il se calcule donc facilement, dès que les poids de ses deux composants sont connus avec exactitude ”.

“ En résumé le procédé consiste dans les opérations suivantes :

“ 1^o Précipitation de l'acide tartrique, sous la forme de bitartrate de potasse, par l'addition d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, après saturation partielle du vin par la potasse.

“ 2^o Précipitation de la potasse sous la forme de bitartrate, par l'addition d'un mélange d'alcool et d'éther, après addition d'une solution d'acide tartrique.

“ 3^o Précipitation directe du bitartrate de potasse par l'addition du mélange d'alcool et d'éther ”.

Telle est la méthode de BERTHELOT et FLEURIEU. En vérité le mélange d'alcool et d'éther précipite le bitartrate de potasse immédiatement et la solubilité de crème de tartre dans ce mélange est presque insignifiante. Dès lors on pourrait espérer doser très exactement le potassium contenu dans une solution par l'emploi de cette méthode, mais il n'en est rien, comme le montrent les essais suivants, même en prolongeant les lavages assez longtemps pour éliminer l'acide tartrique employé avec excès.

Toutes les solutions employées pour les expériences étaient d'un titre parfaitement connu. Le chlorure de potassium pur, employé pour la préparation de ces derniers était obtenu par la calcination du bitartrate de potasse pur et sa pureté contrôlée par le dosage de la potasse par l'acide perchlorique (HClO_4) et la détermination du chlore au moyen du nitrate d'argent.

La solution de chlorure de potassium renfermait 18 gr. 75/1000 kgs.

La solution d'acide tartrique 8 %.

— — — 12 %.

I

Acide tartrique 8 % - 5 centimètres cubes, mélange éthero-alcoolique 30 cent. cubes, solution de chlorure de potassium à essayer, nombre de centimètres cubes variable.

Nos	Chlorure de potassium employé		Na OH N/10		Chlorure de potassium trouvé gr.	o/o
	c.c.	Grammes	c.c. théor. nécess.	c.c. employés		
1.	10.	0.1875	25.17	20.2	0.15049	80.
2.	9.	0.16875	22.65	18.24	0.1358	79
3.	8.	0.15	20.14	16.8	0.125	83
4.	7.	0.13125	17.62	14.6	0.1087	82

En présence de la faiblesse des essais qui précèdent je me suis demandé si ce n'était pas attribuable à l'emploi d'une quantité d'acide tartrique trop faible; de nouveaux essais ont été tentés en remplaçant les 5 cm³ d'acide tartrique à 8 % par un égal volume à 12 %.

II

Acide tartrique 12 % - 5 cm³, mélange éthero-alcoolique
30 cm³ valeur de solution de chlorure de potassium
variable.

Nos	Chlorure de potassium employé		NaOH N/10		Chlorure de potassium trouvé	%
	cc.	gr.	cc. théor. nécess.	cc. employés	gr.	
1.	10.	0.1875	25.17	21	0.1564	83.3
2.	9.	0.16875	22.65	18.7	0.1393	82.5
3.	8.	0.15	20.14	17	0.1266	84.4
4.	7.	0.13125	17.62	14.8	0.1102	83.7

Comme on le voit les résultats obtenus par le dosage du potassium dans ce cas sont toujours trop faibles, bien que légèrement supérieurs à ceux obtenus précédemment. Aussi il m'a paru nécessaire de rechercher, si l'emploi d'un volume de mélange éthero-alcoolique supérieure à celle indiquée par BERTHELOT et FLEURIEU n'aurait pas pour effet de donner les résultats meilleurs.

III

Acide tartrique 12 % - 5 centimètres cubes, mélange
éthéro-alcoolique 60 cent. cubes, valeur de solution
de chlorure de potassium variable.

Nos	Chlorure de potassium employé		NaOH N/10		Chlorure de potassium trouvé	%
	c.c.	gr.	c.c. théor. nécess.	c.c. employés	gr.	
1.	10.	0.1875	25.17	23	0.1713	94.3
2.	9.	0.16875	22.65	29.0	0.1557	92.3
3.	8.	0.15	20.14	18.4	0.136	90.6
4.	7.	0.13125	17.62	16.2	0.1206	91.9

IV

Acide tartrique 12 % - 5 centimètres cubes, mélange
éthéro-alcoolique 80 cent. cubes, valeur de solution
de chlorure de potassium variable.

Nos	Chlorure de potassium employé		NaOH N/10		Chlorure de potassium trouvé	%
	c.c.	gr.	c.c. théor. nécess.	c.c. employés	gr.	
1.	10.	0.1875	25.17	23.3	0.1735	92.5
2.	9.	0.16875	22.65	21.1	0.1571	93.1
3.	8.	0.15	20.14	19	0.1415	94
4.	7.	0.13125	17.62	16.5	0.1229	92.1

En remplaçant dans ces deux expériences les 80 cm³ de mélange éthero-alcoolique par des valeurs de plus en plus grandes de ce même mélange, j'ai constaté que les nombres obtenus ne diffèrent pas sensiblement de ceux qui figurent dans ce dernier tableau.

Résumé

Il ressort de ces expériences qu'il n'est pas possible de trouver par cette méthode, même modifiée, comme il a été dit, la totalité du chlorure de potassium mis en expérience. Ce fait peut s'expliquer en remarquant que l'acide tartrique en réagissant sur le chlorure de potassium met en liberté de l'acide chlorhydrique comme l'indique l'équation suivante :



Or cet acide chlorhydrique réagit d'autre part sur le bitartrate de potasse pour régénérer du chlorure de potassium et de l'acide tartrique, comme il est facile de le vérifier par l'expérience.

Ces deux réactions inverses pour les conditions réalisées peuvent se faire équilibre et montrent :

1° que la précipitation du potassium contenu dans un poids donné de chlorure de potassium ne saurait être complète;

2° que la proportion maxima de chlorure de potassium précipité à l'état de bitartrate de potasse ne saurait dépasser 94 %.

Ces conclusions concordent bien avec celles émises par PASTEUR (1) sur la méthode BERTHELOT, et montrent qu'en dehors de l'influence des sels de chaux sur l'exactitude de méthode il y a lieu d'ajouter celle qui résulte de ce que l'action de l'acide tartrique sur un sel de potassium est une réaction réversible.

(1) PASTEUR. — *Études sur le vin*, 1866, page 186.

CHAPITRE II

Méthode de MOHR et étude expérimentale

La méthode de MOHR fut publiée en 1875 (1), comme la méthode précédente elle ne fournit pas de bons résultats.

Le procédé de MOHR est le suivant :

“ On dissout le sel de potasse pesé dans une petite capsule en porcelaine avec de l'eau, on y ajoute un léger excès de bitartrate de soude, on évapore à siccité au bain-marie, ou bien on broie les deux sels dans une capsule en porcelaine, on humecte avec un peu d'eau et on sèche au bain-marie. Tous les sels neutres de potasse se dédoublent avec le bitartrate de soude en crème de tartre et le sel soluble de soude. Il faut éviter la présence des acides minéraux, qui dissolvent le bitartrate de potasse.

“ En général il faut 3 parties de bitartrate de soude pour 1 partie d'un sel de potassium. Avec le sulfate de potasse, ou avec un sel de potassium renfermant de la soude, la proportion sera moindre.

“ Il faut maintenant enlever l'excès de sel de soude, ce qui se fait par des lavages avec une solution, saturée à froid, de crème de tartre pur. Tous les sels se dissol-

(1) MOHR ; *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*. 1875, p. 155.

vent dans cette solution, comme dans l'eau pure, sauf la crème de tartre. Pour activer l'analyse, on laisse refroidir la masse saline après l'évaporation à siccité, on la broie en une bouillie dans la capsule avec la solution de bitartrate de potasse.

" Pour reconnaître que tout le sel ee soude est extrait on fait l'essai suivant :

" On prend 10 cm³ de la solution de crème de tartre, on y ajoute un tournesol et on titre au bleu avec de la potasse normale. Il en faut 6 à 8 gouttes. On opère de même sur 10 cm³ du liquide qui passe sur la filtration. Le lavage est complet quand le liquide filtré est neutralisé par autant de potasse normale que le liquide servant au lavage ".

En exécutant mes expériences avec toutes les précautions indiquées par l'auteur, j'ai remarqué que la méthode fournit des résultats trop élevés.

Voici quelques exemples :

1°) J'ai pris 0 gr. 2 de chlorure de potassium pur et j'ai obtenu 0 gr. 212, c'est-à-dire douze milligrammes en plus.

2°) De même avec 0 gr. 15 de chlorure de potassium j'ai trouvé 0 gr. 16, c'est-à-dire 1 centigramme en plus.

3°) De même avec 0 gr. 1 de KCl, j'ai obtenu 0 gr. 108, huit milligrammes en plus.

Plusieurs essais m'ont donné les mêmes résultats.

Il est probable que le bitartrate de soude mis en contact avec le bitartrate de potasse, sous l'influence

de la température (environ 100°) donne naissance à un sel mixte, que la solution de bitartrate de potasse ne peut pas éliminer.

La formation des sels mixtes dans les procédés chimiques n'est pas chose rare. Parmi bien d'autres, M. CUISINIER, dans sa thèse (1), en indique des exemples très caractéristiques, où l'hyposulfite double, obtenu à partir de KCl , NO_2 , S_2O_3 , $BiCl_3$ et alcool — contient des quantités notables du sel double de sodium. De même l'hyposulfite d'ammonium forme dans les mêmes circonstances un hyposulfite double — d'ammonium et de bismuth.

celui-ci était

Pour vérifier ce que le filtre absorbe, mouillé avec la solution de bitartrate de potasse employée aux lavages, égouté et introduit ensuite dans un vase renfermant de l'eau bouillante, puis finalement titré, 2 gouttes de soude N/10 étaient suffisantes pour obtenir la saturation complète, différence presque insignifiante.

La méthode telle qu'elle a été présentée donne des résultats erronés et de même ne peut pas être employée dans les laboratoires chimiques.

(1) CUISINIER : *Thèse*. — Recherches sur le dosage du potassium par la méthode de Carnot. Nancy 1923.

CHAPITRE III

Méthode de FLEISCHER et Etude expérimentale

Parmi les auteurs étrangers, FLEISCHER, chimiste allemand, présente en 1880 la méthode suivante : (1)

« La dissolution dans laquelle la potasse et la soude doivent être dosées ne doit contenir parmi les bases que les alcalis, et parmi les acides que les acides chlorhydrique, azotique ou acétique. On la sursature légèrement par l'ammoniaque et l'on évapore à 20 ou 5 cc. On ajoute ensuite environ 10 à 15 cm³ d'acétate d'ammoniaque du commerce, que l'on peut, s'il a une réaction acide, mélanger avec un peu d'ammoniaque caustique, sans cependant arriver à la neutralité complète, et l'on pèse une quantité d'acide tartrique pur cristallisé dans l'alcool suffisante pour transformer en bitartrate toute la potasse et une partie de l'acétate d'ammoniaque, pour 10 cc. d'ammoniaque à 1.035 il ne faut pas prendre plus de 5 gr. d'acide tartrique. Si l'on veut évaluer approximativement la teneur en potasse, on ajoute simplement assez d'acide tartrique pour être sûr de transformer toute la potasse en bitartrate et de former un peu de bitartrate d'ammoniaque. On ajoute l'acide tartrique sous forme

(1) FLEISCHER. - *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, 1880, page 65.

d'une poudre fine et l'on agite bien avec une baguette de verre, en ayant soin d'éviter autant que possible de toucher les parois du vase. On laisse reposer pendant environ 5 minutes en agitant fréquemment le mélange et ensuite on ajoute un égal volume d'alcool à 95 %, on agite encore pendant longtemps et on laisse reposer. Au bout d'une heure, souvent aussi au bout d'un temps plus long, le liquide s'est complètement éclairci. On verse alors ce dernier sur un filtre, puis le précipité, qu'on lave avec un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne soit plus troublé par l'acide hydrofluosilicique ou, dans le cas de la présence du chlore, par l'azotate d'argent. Le précipité contient sous forme de bitartrate toute la potasse et sous forme de bitartrate d'ammoniaque, presque tout l'acide tartrique non combiné à la potasse, mais il ne renferme pas de traces de soude. Le bitartrate de potasse est trop peu soluble dans l'alcool à 50 % en présence d'acide acétique ou tartrique. Le bitartrate d'ammoniaque est également difficilement soluble dans l'alcool, mais pas aussi insoluble que le sel de potasse. Cependant dans le cas de la présence d'acétate de soude il faut d'abord ajouter du sel ammoniac, afin de le transformer en chlorure de sodium, avant la précipitation par l'acide tartrique. Cela est nécessaire, parce que dans un mélange contenant beaucoup d'acétate de soude et peu d'acétate d'ammoniaque l'acide tartrique donne aussi naissance à un peu de bitartrate de soude, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on ajoute du sel ammoniac.

“ On introduit dans une capsule en porcelaine le pré-

cipité de bitartrate de potasse et de bitartrate d'ammoniaque, on le dissous dans environ 100-150 cc. d'eau bouillante, on colore avec la teinture de tournesve et on titre au bleu avec précaution avec la potasse normale. On note les cc. de potasse nécessaires pour cela et on ajoute un nombre égal ou plus grand de cc. de potasse, puis on expulse toute l'ammoniaque en évaporant à l'ébullition. Cela fait et lorsqu'on a volatilisé au moins la moitié du liquide, on titre au rouge avec l'acide chlorhydrique normal et de la potasse ajoutée en dernier lieu, on retranche l'acide chlorhydrique employé. Le reste de potasse correspond alors à l'ammoniaque qui s'est volatilisé et si l'on retranche le reste de la quantité de potasse employée pour le premier titrage, la différence représente la quantité de potasse cherchée ?.

La méthode de FLEISCHER est plus compliquée que les deux précédentes, mais l'exactitude n'en est pas plus grande. J'ai fait quelques essais, en suivant toujours la marche indiquée précédemment par l'auteur.

J'ai remarqué qu'il est préférable d'ajouter l'acide tartrique en solution, au lieu de l'employer à l'état de poudre fine. Les résultats obtenus avec cette méthode varient de 95-96 % de ceux qui devraient être atteints.

Pour trouver la cause de cette inexactitude j'ai vérifié la solubilité de bitartrate de potasse dans l'alcool à 50°, renfermant de l'acide tartrique et de l'acide acétique.

J'ai obtenu :

1° Avec de l'alcool renfermant 0,5 d'acide tartrique,

j'ai trouvé pour la solubilité du bitartrate de potasse 0 gr. 028.

2° Avec de l'alcool, renfermant de l'acide tartrique et de l'acide acétique (titre acide de ce liquide = 11,1 cm³ de $\frac{\text{NaOH}}{\text{N}}$). La solubilité trouvée était 0 gr. 011.

Il faut encore rappeler que pour les lavages l'auteur conseille d'employer un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'eau distillée. Au début de ce lavage, l'alcool renferme des proportions notables d'acide tartrique et d'acide acétique, de sorte que la solubilité du bitartrate de potasse ne peut être considérable, mais vers la fin de ces lavages l'alcool renferme une quantité bien moindre de ces deux acides — il est possible qu'il dissolve une quantité notable de bitartrate de potasse.

En résumé, comme les deux précédentes, la méthode de FLEISCHER ne fournit pas des résultats satisfaisants.

CHAPITRE IV

Description de la Méthode de PRZIBYLLO

Il me reste encore ^{à dire} quelques mots sur la méthode de PRZIBYLLO (1), dont le principe chimique est basé, comme celle de MOHR, sur la réaction du bitartrate de soude sur les sels de potassium.

M. Paul HUBERT (2), dans son article : « Analyse du potassium par la méthode au bitartrate de sodium d'après PRZIBYLLO » (2), la décrit dans les termes suivants :

“L'originalité de cette méthode consiste à employer pour le dosage du potassium, non le précipité du bitartrate de potassium, mais la solution restante. Nous rappelons que le bitartrate de potassium est peu soluble dans l'eau l'eau froide. Cette partie de bitartrate de potassium en solution d'une part, et l'excès de bitartrate de sodium employé pour la précipitation d'autre part, permettent d'évaluer volumétriquement la totalité du potassium. Le nombre de cm^3 de soude N/10 employés pour la neutralisation des bitartrates en solution est l'indice. Il est évident que le résultat de ce titrage ne pourrait servir que très vaguement à

(1) KALI. 1908, n° 18; PRZIBYLLO. 1912, n° 19; BOKEMULLER. 1918, n° 15; BORSHE. 1920, n° 16.

(2) Paul HUBERT. — *Annales de Chimie analytique*. 1923, Série II, t. V, n° 1, page 9.

calculer la teneur en potassium recherchée, mais, en partant d'une série de solutions synthétiques, ayant chacune à peu près la composition des sels de potasse à analyser, on arrive à établir un rapport entre le résultat du titrage du filtrat, séparé du précipité de bitartrate de potassium, et le pourcentage en potassium, qu'on connaît exactement. Un certain nombre de cm^3 de soude N/10 employé pour le titrage correspond donc à un pourcentage fixe de KCl ou K_2O , à condition que la composition des sels inconnus soit à peu près la même que celle des solutions synthétiques employées pour établir la base de la méthode. Les résultats ainsi obtenus sont remis dans des tables ou courbes ”.

La méthode me paraît d'un usage restreint puisqu'elle nécessite l'emploi de tableaux ou de courbes particulières pour chaque catégorie du sel de potassium. Par exemple : pour examiner les sels du bassin d'Alsace, dont la teneur en potassium est très variable, de 12 à 60 %, l'auteur les divise en 6 groupes différents, pour lesquels ils faut établir 6 tables ou courbes séparées. Il en résulte que cette méthode, qui a été imaginée dans le but spécial de doser le potassium dans les sels de ce métal extrait des mines d'Alsace et donne de bons résultats, n'est pas adoptée à l'analyse d'un sel de potassium quelconque.

DEUXIÈME PARTIE

Les méthodes de BERTHELOT et FLEURIEU, MOHR, FLEISCHER décrites et étudiées expérimentalement dans la première partie ne peuvent donner, comme on l'a vu, des résultats exacts.

Quand à celle de PRZIBYLLO, qui nécessite la connaissance de tables ou de courbes afférentes à chaque cas particulier, elle est d'un emploi peu commode mais basée sur un principe qui m'a paru intéressant à étudier rigoureusement, pour savoir s'il était possible de la modifier de manière à éviter l'emploi de tables ou de courbes. Cette étude fera l'objet de cette deuxième partie.

CHAPITRE V

Nouveau procédé de dosage du potassium

La méthode que je vais décrire est basée, comme les trois dernières, sur l'action du bitartrate de soude sur les sels de potassium.

Dans le cas du chlorure de potassium la réaction s'exprime par l'équation suivante :



Le dosage du potassium s'effectue, comme dans la méthode de PRZIBYLLO, non sur le précipité, mais sur le liquide qui en est séparé par filtration. Par contre la réaction, au lieu d'être effectuée en solution aqueuse, s'accomplit dans une solution alcoolique de 30°, qui m'a semblé, après quelques recherches, fournir les meilleurs résultats.

J'ai préparé d'abord la solution de bitartrate de soude dans l'alcool à 30° et pour cela j'ai pesé 18 gr. 24 de bitartrate de soude et les ai dissous dans 735 cm³ d'eau distillée chaude. Après refroidissement, j'ai ajouté 328 cm³ d'alcool à 95° et abandonné cette solution au repos pendant quelques jours. Sur le filtrat de ce liquide j'ai déterminé le titre acide.

Pour exécuter l'analyse on pèse 0 gr., 2 ou 0 gr., 25 de sel examiné, qu'on dissous dans 2-10 cm³ d'alcool à 30°. Dans le cas où je ne pouvais pas employer d'alcool, je dissolvais le sel dans l'eau distillée, en ajoutant ensuite une quantité convenable d'alcool à 95°, pour obtenir de l'alcool à 30°. Le sel ainsi dissous était ensuite additionné d'un volume convenable de solution de bitartrate de soude, pour obtenir soit 50, soit 100 cm³ de mélange. Après agitation le liquide est abandonné au repos pendant 24 heures.

Au bout de ce temps, on filtre et on titre sur 50 cm³ du filtrat avec la soude N 10. Simultanément on vérifie le titre acide de la solution de bitartrate de soude. La différence de ces deux titres correspond à l'acide tartrique, précipité à l'état de bitartrate de potasse.

On calcule la quantité du potassium cherchée de la manière suivante :

Si le titre acide de 100 cm³ de la solution de bitartrate de soude est égal à 9 cm³ 6 de soude normale et que nous ayons employé 90 cm³ de cette solution pour notre expérience — l'acidité totale du liquide est égale à :

$$100 : 9.6 = 90 : x ; x = 8.64$$

Si d'autre part le titre acide du liquide filtré est égal à 6.04 cm³ de soude normale — la différence est égale à :

$$8.64 - 6.04 = 2.6$$

Et dès lors, pour calculer la quantité du sel de potassium cherchée, il faudra multiplier cette diffé-

rence par le poids moléculaire de ce sel, par exemple dans le cas de chlorure :

$$2.6 \times 0.0745 = 0.1937 \text{ de KCl}$$

Plusieurs essais exécutés de cette manière m'ont donné des résultats trop faibles. En moyenne la différence était de 4-6 milligrammes pour 0 gr. 2 de chlorure de potassium et de 8-9 milligrammes en moins pour 0 gr. 4 de chlorure de potassium.

Dans ces conditions aucune décomposition ne peut se présenter, bien qu'ici, comme dans la méthode de MOHR, le bitartrate de soude et le bitartrate de potasse soient mis en contact. Mais il faut remarquer que : 1° la solution est très étendue ; 2° que la chaleur n'intervient pas, comme dans le procédé de MOHR. L'erreur est vraisemblablement provoquée par la solubilité du bitartrate de potasse dans la solution de bitartrate de soude. Pour en avoir la certitude, j'ai vérifié la solubilité possible du bitartrate de potasse dans les conditions de l'expérience de la façon suivante :

1^{er} essai. — Dans 90 cm³ de la solution, renfermant 0 gr. 5 de bitartrate de soude et 5 centigrammes de bitartrate de potasse j'ai versé de l'alcool à 95° en quantité suffisante pour obtenir un liquide final (100 cm³) de degré alcoolique égal à 30°. Après 24 heures l'acidité du liquide correspondait à une solubilité du bitartrate de potasse égale à : 0 gr. 037.

Après un temps plus prolongé, environ une semaine le précipité était plus abondant et le bitartrate dissous était égal à 0 gr. 028.

2° *essai*. — Préparé comme le précédent, seulement la solution renfermait 0 gr. 76 de bitartrade de soude et la même quantité de bitartrade de potasse.

La quantité de crème de tartre dissoute est égale à 0 gr. 028.

3° *essai*. — Comme dans le précédent, la solution renfermait 1 grammé de bitartrate de soude.

La solubilité trouvée est 0 gr. 025 de bitartrate de potasse.

4° *essai*. — Enfin dans la solution à 1 gr. 6 de bitartrade de soude, la solubilité trouvée est de 0,0188 de BK.

Nous voyons par ces expériences que la solubilité du bitartrate de potasse est plus faible dans les solutions de bitartrade de soude concentrées que dans celles qui le sont moins. Comme 0 gr. 2 de chlorure de potassium exigent 0 gr. 51 de bitartrade de soude pour former du bitartrate de potasse, il en résulte que dans ce cas le liquide de filtration renferme encore environ 1 gr. 131 de bitartrade de soude et que la solubilité du bitartrade de potasse est faible, et les résultats obtenus seraient voisins de la réalité. Au contraire, si l'emploi de 0 gr. 4 de chlorure de potassium, qui exigent pour leur transformation en crème de tartre 1 gr. 02 de bitartrade de soude fournissent un liquide de filtration renfermant trop peu de bitartrate de soude. La solubilité est évidemment plus considérable et les résultats moins exacts.

Avec un centigramme de chlorure de potassium la solution, même renfermant 1 gr. 5 - 1 gr. 7 de bitar-

trade de soude ne donne pas, pour ainsi dire, de précipité. Un centigramme de chlorure de potassium correspond à 0 gr. 025 de bitartrate de potasse. Cette dernière quantité correspond à peu près à la solubilité du bitartrate de potasse trouvée précédemment.

Pour toutes ces raisons, j'ai été amenée à modifier légèrement le procédé que je viens d'exposer et j'opère de la façon suivante :

Je prépare la solution de bitartrate de soude dans l'alcool à 30° comme il a été indiqué précédemment, avec cette seule différence que j'y ajoute 0 gr. 2 — 0 gr. 18 de bitartrate de potasse. Cette quantité correspond à la solubilité du bitartrate de potasse dans la solution de bitartrate de soude. Je laisse le liquide au repos pendant quelques jours dans un endroit où la température est constante et ne dépasse 13-15° c. Avant de m'en servir, je filtre le liquide et je détermine le titre acide.

Toutes les analyses sont exécutées comme il a été dit auparavant.

Il est nécessaire de donner quelques renseignements concernant les précautions à prendre pour exécuter convenablement l'analyse, à savoir :

1° La solution renfermant bitartrate de soude et bitartrate de potasse doit être bien saturée, absolument claire et filtrée avant de s'en servir.

2° Le titre acide de cette solution se détermine à chaud, avec la soude N/10, en présence du phénol-phtaleïne comme indicateur, et simultanément avec le liquide examiné.

3° Les sels examinés doivent être absolument neutres. Les sels acides ou alcalins sont neutralisés auparavant. Naturellement les sels acides sont neutralisés avec la soude.

4° La quantité du sel examiné ne doit pas dépasser 0 gr. 2-0 gr. 3.

5° La température convenable est 13-15°.

6° Les liquides renfermant les sels examinés et la solution de bitartrate de soude doivent être soumis à une même température.

7° Tous les titrages s'exécutent à chaud.

8° Je ferai remarquer qu'il n'est pas indispensable de dissoudre de 0 gr. 18 - 0 gr. 2 de bitartrate de potasse dans la solution de bitartrate de soude et qu'il est possible de corriger les résultats obtenus de la façon suivante :

Il suffit, en effet, de remarquer que 0 gr., 0188 de bitartrate de potasse correspond à 1 cm³ de soude N/10 et que si on a employé 100 cm³ de solution de bitartrate de soude la différence $N-N^1$ qui sert à calculer, le sel de potassium doit être augmenté de 1 cm³. Si au contraire le dosage a été effectué en employant 50 cm³ de cette même solution de bitartrate de soude la différence $N-N^1$ doit être augmentée de 0,5 cm³.

Les quelques expériences que je vais exposer montreront le degré d'exactitude de ce procédé :

N ^{os}	Poids de KCl	Volume final du mélange	c.c. Na OH N		KCl calculé	Différence
			Acidité totale de ce mélange	Acidité restante, après sépa- ration de bit. de potasse		
	gr.	cc	cc	cc	gr.	gr.
1.	0.2	100	11	8.31	0.2004	+0.0004
2.	0.2	50	5.28	2.585	0.2007	+0.0007
3.	0.2	60	5.25	2.555	0.2007	+0.0007
4.	0.15	100	10.5	8.48	0.1504	+0.0004
5.	0.3	100	9.45	5.43	0.3002	+0.0002
6.	0.1	50	5.28	3.92	0.1013	+0.0013
7.	0.08	50	5.28	4.18	0.0819	+0.0019
8.	0.08	100	9.45	8.37	0.0804	+0.0004
9.	0.25	50	5.28	1.92	0.2503	+0.0003
10.	0.25	100	10.29	6.93	0.2503	+0.0003

CHAPITRE VI

Applications

J'ai pensé qu'il serait intéressant de rechercher si la méthode précédente était susceptible d'être appliquée au dosage du potassium dans les substances les plus variées comme : dans les sels de potasse commerciaux, dans les cendres de bois, dans le vin et dans les sels de potasse extraits des mines d'Alsace.

Dosage du potassium dans les sels de potasse du commerce

La teneur en potassium de ces sels a été déterminée pour chaque échantillon par la méthode à l'acide perchlorique (HClO_4), et les résultats ci-dessous, obtenus par notre procédé montrent que les deux méthodes concordent parfaitement.

Nos	Dénomination du sel à essayer	Poids de substance soumis à l'essai	Proportion de sel de potasse pur évaluée par HClO_4	Différence du nombre de cm^3 de soude $\text{N}/10$ employés avant et après la précipitation de bit, de pot.	Poids de sel pur corres- pondant à $\text{N} - \text{N}_1$ (1)
		gr.	gr.	cc.	gr.
1.	Azotate de potass.	0.2	0.1897	18.79	0.1897
2.	Chlorure de potass.	0.3	0.285	38.2	0.284
3.	Bromure de potass.	0.2	0.1998	16.8	0.1997
4.	Iodure de potass.	0.2	0.1992	12	0.199
5.	Cyanure de potass.	0.2	0.196	30	0.195

1) N correspond à l'acidité initiale du liquide, N_1 correspond à l'acidité du filtrat après séparation du bitartrate de soude.

Titrage des sels de potasse extraits des Mines d'Alsace

Ce cas a été examiné tout spécialement en raison de la proportion de sels étrangers, mélangés avec les sels de potassium à titrer, proportion qui est beaucoup plus élevée que celle contenue dans les sels de potasse commerciaux.

Comme le montre le tableau suivant, le procédé donne des résultats aussi exacts qu'avec les sels de potassium purs ou des commerciaux.

		Poids de substance sou- mis à l'essai.	Proportion du sel de potasse évaluée à K10 par KClO ₄	N-N 1 Différence du nomb. de cm ³ de soude N/10 employés avant et après la précipitation du bitartrate de potasse	Poids de sel correspondant à N-N 1 évalué à K ₂ O	o/o
		grammes	grammes	cc.	grammes	
1.	Sel brut	0.2	0.092	1.95	0.0916	45 % kro
2.	id.	0.2	0.092	1.95	0.0916	
3.	Sylvinite	0.2	0.028	0.66	0.031	15,5 %
4.	Sylvinite	0.2	0.029	0.66	0.031	
5.	id.	0.2	0.044	0.96	0.0451	22.5
6.	id.	0.2	0.043	0.96	0.045	
7.	Chlorure de potas ⁺	0.2	0.1254	2.66	0.1250	62.7 %
8.	id.	0.2	0.1254	2.66	0.1250	

Détermination du potassium dans la cendre de bois

20-30 grammes de cendre de bois sont épuisés par de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction alcaline. L'ébullition du liquide filtré avec du carbonate de soude provoque la préci-

pitation de la chaux à l'état de carbonate. Le nouveau filtrat, séparé de celui-ci, porté à l'ébullition est alors neutralisé avec l'acide chlorhydrique, puis évaporé à sec et calciné légèrement. Le résidu de chlorures ainsi obtenus est dissous dans 100 cm³ d'alcool à 30°. Pour exécuter l'analyse on prend 10-20 cm³ de cette solution et on opère comme dans le cas du chlorure de potassium pur.

Nos	Poids de cendres soumis à l'essai	Potassium évalué en K ₂ O dans la prise d'essai en moyen	Différence N-N 1 entre le nombre de cm ³ de soude N/10 employés avant et après la précipitation	Poids de K ₂ O correspondant
	gr.	HCl 04		à N-N 1
1.	2.0	0.109	2.32	0.109
2.	3.0	0.1635	3.48	0.163
3.	4.0	0.218	4.63	0.217

Avant de donner la marche à suivre pour le dosage du potassium ou de l'acide tartrique total contenu dans le vin, il me paraît utile de rappeler ici les plus importants composants de celui-ci.

D'après BRALEZ (1) on peut séparer du vin les corps suivants :

- 1° De l'eau 80-90 %.
- 2° L'alcool éthylique 5-20 %.
- 3° D'autres alcools : propylique.
butylique.
amylique.
caproïque.
CEnantique.

BRALEZ. - *Vin et Spiritueux*, Paris, 1916, pages 1-40.

4° Des éthers : l'éther acétique ou acétate d'éthyl.
l'éther œnantique.

5° Des aldéhydes : l'aldéhyde ordinaire ou éthanal
(se forme en petite quantité pendant la fermentation alcoolique).

On trouve aussi des traces de furfurool.

6° Des acides organiques : ceux-ci sont nombreux
et se trouvent en partie à l'état de combinaison
avec le potassium, le sodium et le calcium. Au
nombre des acides organiques fixes se trouvent :

a) l'acide tartrique, combiné avec de la potasse à
l'état de bitartrate et aussi à l'état de tartrate de calcium,
de magnésium et de fer (l'acide tartrique dans
un vin est presque toujours l'acide droit).

b) l'acide malique

c) l'acide citrique

d) l'acide succinique.

7° Des acides minéraux :

l'acide sulfurique

l'acide phosphorique

l'acide chlorhydrique.

Ces acides sont combinés à la potasse, la soude et
la chaux, quelquefois à la magnésie. Les proportions
sont faibles, quoique variables avec la nature du sol et
des engrais.

Les vins naturels ne doivent pas contenir une quantité
d'acide sulfurique dépassant celle qui correspond
à 1 gramme par litre de sulfate de potasse.

8° Des matières sucrées.

9° Matières tournantes et colorantes.

La proportion des composants les plus importants de vin varierait d'après BERTHELOT dans les limites suivantes :

Potasse — 0 gr., 44 — 1 gr., 02 (évalué en K_2O).

Acide tartrique — 0 gr., 88 — 2.42.

Bitartrate de potasse — 1.12 — 1.48.

1^{er} cas. — Dosage du potassium dans le vin

On peut déterminer le potassium contenu dans le vin soit directement sur ce liquide, soit sur ses cendres.

Dans ce cas on détermine d'abord le degré alcoolique du vin. Pour cela on distille 200 cm³ de vin on ajoute à ce liquide distillé de l'eau jusqu'à ce qu'on obtienne de nouveau le volume de 200 cm³ et on note le degré alcoolique au moyen de l'alcoolomètre de précision de GAY-LUSSAC. Cette détermination est nécessaire afin de savoir combien d'alcool à 95° il faut ajouter au vin pour obtenir un liquide à 30°. D'autre part on détermine le titre acide du vin, que l'on veut examiner. Quand ces deux opérations sont achevées, on prend 10 cm³ de vin, on y ajoute une petite quantité de tartrate neutre de soude, pour décomposer le bisulfate de potasse, qui se trouve toujours dans le vin en petite quantité (correspondant à 0 gr. 5 — 1 gr. de sulfate de potasse par litre). On ajoute ensuite à ce mélange l'alcool à 95° nécessaire pour obtenir le liquide à 30° et on y verse enfin la quantité connue de la solution de bitartrate de soude, en vérifiant auparavant son titre acide.

Evidemment, l'acidité totale de ce mélange représente en somme l'acidité totale de la solution de bitartrate de soude et l'acidité de vin mises en expériences. On achève l'analyse comme dans le dosage du chlorure de potassium.

On peut aussi neutraliser tout simplement le vin avec la soude N/10, en présence de phénol-phtaleïne et en ajoutant ensuite à ce liquide la quantité convenable d'alcool à 95° et la solution de bitartrate de soude.

On exécute l'analyse comme précédemment (Tableau I).

Dosage du potassium dans le vin directement sur le liquide

(sans calcination préalable)

Nos		VOLUME de la prise d'essai		Différence N-N 1 nombre cm ³ de soude N/10 avant et après précipitation.	Potassium correspondant à la différence N-N 1 évalué comme bitartrate de potasse
		c c.		cc.	gr.
	Vin blanc.	20		0.5	0.094
	id.	20		0.5	0.094
	Vin rouge.	20		0.45	0.0846
	id.	20		0.45	0.0846

2° cas. — Dosage du potassium sur les cendres

100 cm³ de vin sont évaporés à sec et le résidu est calciné, puis repris par une petite quantité d'eau distillée. Cette solution portée à l'ébullition est neutralisée rigoureusement par l'acide chlorhydrique N/10. Le liquide obtenu est alors additionné des quantités convenables d'eau distillée et d'alcool à 95°, pour obtenir 100 cm³ de liquide à 30°. Le dosage du potassium s'effectue sur 10-20 cm³ de ce liquide, additionné de 80 ou 90 cm³ de solution de bitartrate de soude. On achève comme d'ordinaire et on évalue les résultats en bitartrate de potasse.

Dosage du potassium sur les cendres

Nos		Volume de la prise d'essai	Dosage du potassium par HClO ₄ sur le résidu de calci- nation de la prise d'essai Bit. de K. gr.	Différence N-N ₁ nombre cm ³ de sonde N/10 avant et après précipita- tion. cc.	Potassium cor- respondant à la différence N-N ₁ évalué comme <i>bitartrate de</i> <i>potasse</i> / gr.
	Vin blanc..	20	0.0959	0.51	0.0958
	id.	20	0.0959	0.51	0.0956
	Vin rouge..	20	0.085	0.45	0.0846
	id.	20	0.085	0.45	0.0846

Comme on le voit les proportions de potassium trouvés par l'application des deux méthodes précédemment citées sont sensiblement les mêmes que celles trouvées sur le résidu de la calcination du même volume de vin et correspondant également à celles trouvées par l'acide perchlorique.

CHAPITRE VII

Nouveau procédé du dosage de l'acide tartrique

Il ressort de l'étude du procédé de BERTHELOT et FLEURIEU qu'il ne saurait donner de meilleurs résultats pour le dosage de l'acide tartrique, que pour le dosage du potassium, parce que la réaction de l'acide tartrique sur les sels de potassium est en partie réversible.

Dès lors j'ai été amenée à rechercher si la précipitation de l'acide tartrique, au milieu alcoolique (degré 30) par les sels de potassium serait complète en amenant au préalable l'acide en question à l'état de bitartrate de soude.

Les essais préliminaires faits dans cette voie m'ont montré :

1° Que le bitartrate de potasse est insoluble dans la solution alcoolique de degré 30, contenant 5 % de bromure de potassium.

2° que la précipitation de l'acide tartrique du bitartrate est complète.

Le mode opératoire à suivre est le suivant :

0 gr. 5 d'acide tartrique sont dissous dans 10-20 cm³ d'eau distillée. La moitié de cette solution, mesurée très exactement est saturée avec la soude normale, en

présence de phénol-phtaléine (soit " n " le nombre de cm^3 de soude normale et mélangée ensuite à la 2^e moitié, contenue dans un ballon jaugé de 100 cm^3 renfermant 5 gr. de bromure de potassium dissous dans l'eau distillée. Le liquide ainsi obtenu est ensuite additionné de la quantité convenable d'alcool à 95° (pour obtenir 100 cm^3 d'une solution de degré alcoolique égal à 30°). Finalement le ballon est rempli jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée, agité et abandonné au repos, durant 24 heures.

Au bout de ce temps, j'ai constaté que l'acidité du filtrat était nulle, puisque la 1^{re} goutte de la solution de soude N/10, en présence de phénol-phtaléine colore le liquide en rouge.

Ainsi se trouvent vérifiées d'une façon nette les deux propositions que je viens d'énoncer.

Dans le cas où les liquides examinés renferment des acides minéraux, il convient, avant de saturer la moitié de ces liquides, d'y ajouter une certaine quantité d'acétate de soude (1-2 grammes) en relation avec la quantité de tous les acides étrangers.

Cette addition d'acétate de soude a pour effet de provoquer la combinaison de ces acides minéraux avec le sodium et de mettre en liberté simultanée de l'acide acétique, qui ne peut pas décomposer le bitartrate de potasse et rend plus complète sa précipitation. Au bout de 24 heures le liquide est filtré et son titre acide est déterminé.

L'acidité restante correspond aux acides étrangers.

On la retranche de l'acidité totale (soit 2 n.) du volume de liquide, sur lequel a porté l'essai.

La différence multipliée par 0,075 (1/2 poids moléculaire de l'acide tartrique) donne la quantité de celui-ci, renfermé dans le liquide examiné.

Voici quelques exemples :

		Proportion d'acide tartrique a porté l'essai	L'acidité totale du liquide 2 n	L'acidité restante N/2 du liquide après la séparation du bitartrate de potasse	Différence 2 N-N 1	Acide tartrique trouvé
		grammes	cc.	cc.	cc.	grammes
1.	Acide tartr. pur.	0.495	6.6	0	6.6	0.495
2.	Ac. tartr.+HCl	0.495	8.6	2	6.6	0.495
3.	Ac. tart.+H ₂ SO ₄	0.75	12	2	10	0.75
4.	Ac. tartr.+divers acides organ...	0.495	10.5	3.9	6.6	0.495
5.	Ac. tar.+divers acides minéraux et organiques.. (malique, succi- nique, oxaliqu citrique.	0.495	12	5.4	6.6	0.495

CHAPITRE VIII

Applications

Dosage de l'acide tartrique dans le vin.

20 cm³ de vin sont additionnés d'environ 2 grammes d'acétate de soude pour saturer tous les acides étrangers. La moitié de ce mélange est saturée avec la soude N/10 et mélangée ensuite à l'autre moitié dans un ballon jaugé de 100 cm³. Ce liquide est alors additionné de 5 grammes de bromure de potassium (neutre) et enfin de la quantité d'alcool à 95°, qui correspond à 100 cm³ d'alcool à 30° (soit 30 cm³). Finalement le volume est complété à 100 cm³ avec de l'eau distillée et il ne reste plus qu'à terminer le dosage comme précédemment.

Nos		VOLUME de la prise d'essai	L'acidité totale du liquide avant la précipitation de bitartrate de potasse 2 n	Acidité restante, après la prépa- ration de bitar- trate de potasse M 1	La différence 2 n - M 1	L'acide tartrique trouvé
		cc. de vin	(Na OH. N.)			
1.	Vin rouge	20	16.8	15.9	0.9	0.0675
2.	id.	20	16.8	15.9	0.9	0.0675
3.	Vin blanc.	20	17	16.2	0.8	0.06
4.	id.	20	17	16.2	0.8	0.06

Dosage de l'acide tartrique dans les tartrates neutres

Les essais ont porté sur le tartrate neutre de soude 0 gr., 2 de tartrate neutre de soude, dont la neutralité absolue est vérifiée très exactement, sont dissous dans 2 cm³ d'eau distillée. Cette solution est additionnée d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour déplacer complètement l'acide tartrique, puis ensuite d'un excès d'acétate de soude, rigoureusement neutre, (environ 2-2,5 gr.). La moitié (n.) de ce liquide est saturée avec la soude normale, ou normale décime. L'analyse est terminée comme dans le cas précédent.

Nos	Proportion de tartrate neutre de soude à porté l'essai	Acidité totale du liquide avant la précipitation 2 n	Acidité restante du liquide après la séparation du bit. de potasse n 1	Différence 2 n - n1	Acide tartrique trouvé calculé en tar- trate de soude grammes
	gr.	Na OH cc.	Na OH cc.	Na OH cc.	
1.	0.19	5.7	3.96	1.74	0.190
2.	0.2	5.7	3.95	1.75	0.201
3.	0.1311	2.7	1.56	1.14	0.131
4.	0.25	6.0	3.82	2.18	0.2507

CHAPITRE IX

CONCLUSIONS

1°) La méthode de dosage du potassium dans les sels minéraux par précipitation à l'état de bitartrate de potasse au moyen de l'acide tartrique et d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther donne des résultats inexacts.

Il ressort de mes essais, que dans les conditions indiquées par les auteurs de cette méthode (BERTHELOT et FLEURIEU) 83 % au plus de potassium sont précipités à l'état de bitartrate, et qu'en augmentant le volume du mélange d'alcool et d'éther on peut précipiter une quantité un peu plus forte du sel de potassium, sans pouvoir cependant dépasser 94 % : ces faits s'expliquent fort bien, en remarquant que la réaction de l'acide tartrique sur les sels de potassium à acides minéraux est réversible.

2°) La méthode de MOHR, basée sur la précipitation des sels de potassium par le bitartrate de soude donne des résultats trop élevés, sans doute à cause de la formation de sels mixtes.

3°) La méthode de FLEISCHER donne des résultats trop faibles (95 %) dus sans doute à la solubilité du bitartrate de potassium dans l'alcool à 50°, dans les conditions de l'expérience.

4°) La méthode de PRZIBYLLO . basée sur la réaction des sels de potassium sur le bitartrate de soude et titrage du filtrat séparé du précipité nécessite l'emploi de tableaux et de courbes spéciales pour chaque mélange particulier de sels de potassium avec d'autres sels. Elle n'a du reste été imaginée que pour doser le potassium dans les sels extraits de gisements de sels de potassium de Strassfurt et d'Alsace.

5°) J'ai modifié le procédé de PRZIBYLLO et montré qu'en effectuant la précipitation du sel de potassium par une solution de bitartrate de soude dans l'alcool à 30° les résultats sont d'une grande exactitude.

6°) La méthode que j'ai indiquée m'a permis de titrer d'une façon rigoureuse les sels commerciaux les plus divers.

7°) J'ai montré que l'exactitude de la méthode n'était pas influencée par la présence des sels étrangers de sodium et particulièrement des chlorures et des sulfates. Grâce à cette remarque j'ai établi qu'il était très facile de titrer les sels de potassium dans les sels extraits des mines d'Alsace et suivre, par conséquent, toutes les étapes de l'extraction de ces sels.

8°) La méthode s'applique enfin au dosage du potassium dans les cendres de bois et dans le vin.

9°) J'ai indiqué une méthode nouvelle de dosage de l'acide tartrique, basée sur l'insolubilité du bitartrate de potasse dans une solution de bromure de potassium dans l'alcool à 30°.

10°) Cette méthode s'applique au dosage de l'acide tartrique dans la solution de cet acide mélangée ou non avec des acides minéraux.

11°) Elle s'applique également au dosage de l'acide tartrique dans les tartrates neutres ou acides.

12°) Elle s'applique au titrage de l'acide tartrique total, contenu dans les vins.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.	7
INTRODUCTION	11
I ^{re} PARTIE.	13
I. — Historique de la méthode de BERTHELOT et FLEU- RIEU	15
II. — Historique de la méthode de MOHR	41
III. — — — de FLEISCHER	43
IV. — — — de PRZIBYLLO.	49
II ^e PARTIE	51
V. — Nouveau procédé de dosage du potassium.	53
VI. — Applications	61
VII. — Nouveau procédé de dosage de l'acide tartrique.	69
VIII. — Applications	73
IX. — Conclusions.	75

Vu et bon à imprimer :

Nancy, le 17 Juillet 1924.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE,
L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 17 Juillet 1924.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
CH. ADAM,
Membre de l'Institut.

